

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

07-254406

(43)Date of publication of application : 03.10.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/06

H01M 4/42

H01M 6/22

(21)Application number : 06-068990

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.1994

(72)Inventor : ISHIHARA NAOMI

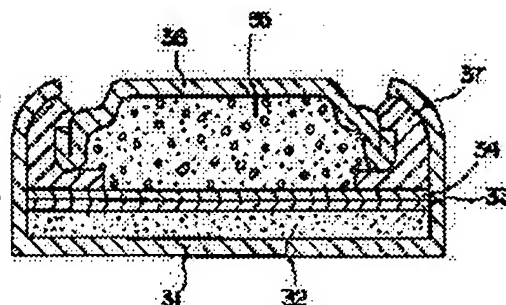
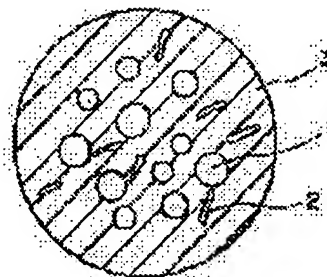
OOHASHI MASATOMO

(54) UNAMALGAMATED ZINC ALKALINE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent choking of a gel charging nozzle, and improve workability by using a gel zinc negative electrode in which gelatinizer and alkaline electrolyte are mixed, and negative electrode active material mainly comprising non- amalgamation zinc powder comprising thin and long zinc particles and spherical zinc particles mixed with each other.

CONSTITUTION: Zinc powder 1 of spherical particles of a longer diameter to shorter diameter ratio within a range of 1.0-2.0 is mixed with zinc powder 2 of thin and long particles to prepare unamalgamated zinc powder. To this powder, gelatinizer comprising polyacrylic acid, and electrolyte 3 of alkaline solution comprising potassium hydroxide are added, and obtained matter is agitated to



provide a gel zinc negative electrode 35. The negative electrode 35 is inserted into a positive electrode case 31 also acting as a positive electrode terminal through positive electrode active material 32 comprising AgO or Ag₂O, a separator 33, and a liquid holding material 34 comprising nonwoven fabric of vinylon or the like. Next, an aperture part of the case 31 is folded toward a sealing plate 36 also acting as a negative electrode terminal through an insulation packing 37 of nylon to seal a battery. Choking of a charging nozzle for the negative electrode 35 can thus be prevented, thereby workability is improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The non-**-ized zinc alkaline cell with which this non-**-ized zinc powder is characterized by using the mixed zinc powder of ** length-like zinc powder and spherical zinc powder in the non-**-ized zinc alkaline cell which has the gel zinc negative electrode which mixed a gelling agent and the alkali electrolytic solution to the negative-electrode active material which makes non-**-ized zinc powder a subject.

[Claim 2] The non-**-ized zinc alkaline cell according to claim 1 characterized by the long diameter / short diameter ratio of a powder particle being 1.0-2.0 in the zinc powder of the shape of this ball.

[Claim 3] Claim 1, the non-**-ized zinc alkaline cell of two publications which are characterized by the mixed rate of spherical zinc powder that the long diameter / short diameter ratio of a powder particle are 1.0-2.0 being 60 or less % of the weight to ** length-like zinc powder in this mixed zinc powder.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to an improvement of the restoration approach of the gel zinc negative electrode in an alkaline cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the alkaline cell using the gel zinc negative electrode which used zinc powder as the negative-electrode active material, for example, an alkaline manganese dioxide cell, the mercury cell, the silver oxide cell, and the air cell, zinc powder, a gelling agent, and the alkali electrolytic solution were used, having mixed suitably. Moreover, generally, with the alkaline manganese dioxide cell, the ratio of the alkali electrolytic solution / ** -ized zinc powder is 50/50 in a weight ratio, and is used in 50/50 to 30/70 with the mercury cell, the silver oxide cell, and the air cell.

[0003] Moreover, change has appeared in the ratio of the alkali electrolytic solution / ** -ized zinc powder in the motion which increases the electric capacity of a cell. That is, it became possible by making [many] the ratio of ** -ized zinc powder to increase electric capacity. However, according to increase of the ratio of ** -ized zinc powder, in case it sets like an assembler and a gel zinc negative electrode is filled up with a gel restoration machine, since the fluidity of a gel zinc negative electrode falls, an activity becomes very difficult.

[0004] And since low-pollution-ization has been called for by the pollution problem etc., also in ** -ized zinc, the content of mercury has been reduced in the attempt which is going to reduce the content of mercury. Furthermore, it is a problem that mercury little but harmful in the admirable rise to a living environment contains in a cell in recent years, and development of a cell which carried out anhydrous silvering was desired. However, the particle of the zinc powder which does not contribute the cell not using mercury to a discharge reaction since an electric flow will be intercepted by the discharge reaction, if the particle of zinc powder becomes small will remain, and a discharge utilization factor will completely fall.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is necessary to make the configuration of zinc powder into the shape of ** length, and to increase the number of contacts of an electric flow as this cure, and the gel zinc negative electrode using ** length-like zinc powder came to be used. Moreover, the gel zinc negative electrode using ** length-like zinc powder is explained using drawing 2 . 21 in drawing is ** length-like zinc powder and the electrolytic solution of the alkali water solution which consists of a potassium hydroxide containing the gelling agent with which 22 consists of polyacrylic acid. When friction arises and it uses as a gel zinc negative electrode in respect of a discharge utilization factor since it is strong with [of a zinc powder comrade] a debt although it is good since the gel zinc negative electrode using the zinc powder of the shape of this ** length has the large surface area to zinc weight, a fluidity falls. For this reason, it sets like an assembler and the activity filled up with the gel zinc negative electrode using the gel restoration machine becomes very difficult. Since a gel zinc negative electrode begins to pile up, 1 time of a fill decreases and a nozzle is finally behind got blocked in near the nozzle

of a gel restoration machine, it will become impossible that is, to be filled up although it is satisfactory about the original fill filled up with the fluid lowered gel zinc negative electrode using the gel restoration machine. Moreover, since the above-mentioned gel zinc negative electrode produced weight variation and capacity variation, it had the problem that the cell engine performance was not fixed.

[0006] For this reason, in order to stabilize a fill, it could be necessary to decrease friction of zinc powder, and friction was able to be decreased by making the particle of zinc powder spherical. Since the fluidity was able to become good and 1 time of a fill was stabilized, it stopped consequently, producing weight variation and capacity variation. However, when using spherical zinc powder, the surface area to zinc weight became small, and another problem that a discharge utilization factor fell cropped up. Therefore, the zinc powder of the shape of conventional ** length was used chiefly, and spherical zinc powder was not commercialized.

[0007] However, this invention persons were using the mixed zinc powder of ** length-like zinc powder and spherical zinc powder, they set like the assembler, were made to fix a fill, and found out the gel zinc negative electrode with the outstanding fluidity which does not produce weight variation and capacity variation.

[0008] This invention can prevent plugging of a nozzle to the negative-electrode active material which makes non-**-ized zinc powder a subject also in restoration of the gel zinc negative electrode in the gel restoration machine which can be set like an assembler in the non-**-ized zinc alkaline cell which has the gel zinc negative electrode which mixed a gelling agent and the alkali electrolytic solution, and aims at aiming at improvement in workability to it.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the non-**-ized zinc alkaline cell characterized by this non-**-ized zinc powder being mixed zinc powder of ** length-like zinc powder and spherical zinc powder in the non-**-ized zinc alkaline cell which has the gel zinc negative electrode which mixed a gelling agent and the alkali electrolytic solution to the negative-electrode active material which makes non-**-ized zinc powder a subject.

[0010]

[Function] In the non-**-ized zinc alkaline cell which has the gel zinc negative electrode which mixed a gelling agent and the alkali electrolytic solution to the negative-electrode active material with which this invention makes non-**-ized zinc powder a subject The zinc powder of the shape of ** length which is excellent in respect of [the surface area to zinc weight is large, and] improvement in a discharge utilization factor, A fluidity is good and uses mixed zinc powder with spherical zinc powder excellent in few points that a zinc powder comrade gets twisted. Plugging of a nozzle can be prevented also in restoration of the gel zinc negative electrode in the gel restoration machine which is the gel zinc negative electrode which employed efficiently the point which was excellent in both, and can be set like an assembler, and improvement in workability can be aimed at.

[0011] this invention person found the following thing, as a result of examining still more nearly spherical zinc powder. When the long diameter / short diameter ratio of the particle in spherical zinc powder were in the range of 1.0-2.0 especially, all of the point of a fluidity and a discharge utilization factor had the highest effectiveness. When a long diameter / short diameter ratio exceeded 2.0, the fill stopped however, being fixed. Since the particle of zinc powder becomes close to the shape of ** length, it becomes strong with [of a zinc powder comrade] a debt and friction arises, this is considered that the fluidity fell. Therefore, it is desirable for the long diameter / short diameter ratio of the particle in spherical zinc powder to be in the range of 1.0-2.0.

[0012] Moreover, as a result of examining the mixed rate of zinc powder, the fluidity which was excellent even if the ratio of the spherical zinc powder to ** length-like zinc powder was little was shown, and effectiveness appeared notably. However, since the rate that spherical zinc occupies would increase although excelled in respect of the fluidity if a ratio exceeds 60 % of the weight, the discharge utilization factor fell. Therefore, about a mixed rate, it is desirable for the ratio of the spherical zinc powder to ** length-like zinc powder to be 60 or less % of the weight.

[0013]

[Example] The gel zinc negative electrode of this invention is explained using drawing 1. The spherical zinc powder the range of whose long diameter / short diameter ratio of a particle of one in drawing is 1.0-2.0, and 2 are ** length-like zinc powder and the electrolytic solution of the alkali water solution which consists of a potassium hydroxide containing the gelling agent with which 3 consists of polyacrylic acid.

[0014] Hereafter, the cell of the example of this invention is explained using drawing 3.

As an example of one to example 10 this invention, the silver oxide cell of SR1130 type (the diameter of 11.6mm, height of 3.5mm) was used. the positive-electrode case where 31 in drawing serves as a positive-electrode terminal -- it is -- 32 -- AgO or Ag₂ -- the positive active material which consists of O -- The liquid maintenance material which a separator and 34 become from nonwoven fabrics, such as Vinylon, in 33, 35 adds the electrolytic solution of the alkali water solution which consists of a gelling agent which becomes the mixed zinc powder of the spherical zinc powder and the ** length-like zinc powder the range of whose long diameter / short diameter ratio of a powder particle is 1.0-2.0 from polyacrylic acid, and a potassium hydroxide. Agitating, the obtained gel zinc negative electrode, the obturation plate with which 36 serves as a negative-electrode terminal, and 37 are insulating packing which consists of nylon. Moreover, about cell obturation, the cell was obturated by bending opening of the positive-electrode case 31 through the insulating packing 37 to the obturation plate 36. the mixing ratio of zinc powder spherical about the gel zinc negative electrode in the cell of this configuration, and ** length-like zinc powder -- it mixed by the ratio as shows a rate in Table 1, and 50 silver oxide cells of examples 1-10 were produced, respectively.

[0015] The example zinc powder of a comparison produced the 50 same silver oxide cells as an example, except that only ** length-like zinc powder was used.

[0016] In order to see the weight variation in restoration of a gel zinc negative electrode, and capacity variation about the cell of the examples 1-10 produced as mentioned above and the example of a comparison, gel weight and discharge capacity were investigated. Continuous discharge is performed by the average and standard deviation (sigma) of gel weight (mg), and 15kohm, and a result is shown in the following table 1 about the average and standard deviation (sigma) of the discharge capacity (mAh) when being referred to as termination electrical-potential-difference 1.0V.

[0017]

[Table 1]

	球状亜鉛／ 細長状亜鉛 (wt%)	ゲル重量 平均値 (mg)	標準偏差 (σ)	放電容量 平均値 (mAh)	標準偏差 (σ)
実施例 1	10	180.5	2.56	72.7	1.03
" 2	20	180.9	2.41	73.1	0.97
" 3	30	181.3	2.40	73.1	0.97
" 4	40	180.7	2.20	73.1	0.89
" 5	50	180.0	2.21	72.4	0.89
" 6	60	181.5	2.05	72.8	0.82
" 7	70	182.6	1.83	72.7	0.73
" 8	80	180.3	1.62	71.2	0.64
" 9	90	181.2	1.60	70.6	0.62
" 10	100	178.3	1.61	69.6	0.62
比較例	0	180.2	3.12	72.7	1.26

[0018] The result of this table 1 shows excelling, even if the gel zinc negative electrode of this invention does not almost have weight variation and capacity variation, is fixed also about the fill at the time of being filled up with a gel zinc negative electrode using a gel restoration machine and being compared with the example of a comparison.

[0019] Moreover, ***** of the nozzle at the time of being filled up using a gel restoration machine about the gel zinc negative electrode of examples 1-10 and the example of a comparison was investigated. It carried out 5000 times, the nozzle was got blocked, and the count of restoration counted the count (X). A result is shown in the following table 2.

[0020]

[Table 2]

	球状亜鉛/ 細長状亜鉛 (wt%)	ノズルつまり (X/5000)
実施例 1	10	0
" 2	20	0
" 3	30	0
" 4	40	0
" 5	50	0
" 6	60	0
" 7	70	0
" 8	80	0
" 9	90	0
" 10	100	0
比較例	0	12

[0021] Even if the gel zinc negative electrode of this invention performed 5000 continuation restoration compared with the example of a comparison having started ***** of a nozzle in how often, ***** of a nozzle was not started from the result of this table 2 at all. It turns out that the gel zinc negative electrode of this invention was excellent in the fluidity, and workability raised it sharply from this.

[0022] Furthermore, the discharge utilization factor was investigated about the cell of examples 1-10 and the example of a comparison. 15kohm was performed by the basis of 60% of temperature [of 20 degrees C]-humidity, continuous discharge was performed by 30kohm, respectively, and the termination electrical potential difference was set to 1.0V. The average of the discharge utilization factor is shown in the following table 3, and the graph is shown in drawing 4 .

[0023]

[Table 3]

	球状亜鉛／ 細長状亜鉛 (wt%)	放電利用率 (%)	
		平均値	
		1 5 k Ω	3 0 k Ω
実施例 1	1 0	9 7. 2	9 9. 2
" 2	2 0	9 7. 5	9 9. 2
" 3	3 0	9 7. 2	9 9. 0
" 4	4 0	9 7. 6	9 9. 2
" 5	5 0	9 7. 0	9 8. 9
" 6	6 0	9 6. 8	9 9. 2
" 7	7 0	9 6. 0	9 8. 8
" 8	8 0	9 5. 2	9 8. 4
" 9	9 0	9 4. 0	9 8. 4
" 1 0	1 0 0	9 3. 6	9 7. 8
比較例	0	9 7. 3	9 9. 0

[0024] Although spherical zinc powder was used for the gel zinc negative electrode of this invention from the result of Table 3 and drawing 4, it hardly changed to the example of a comparison also about a discharge utilization factor. However, when the spherical mixed rate of zinc powder to ** length-like zinc powder exceeded 60 % of the weight, decline in a discharge utilization factor was caused. The surface area of the zinc powder in connection with a reaction in this and a zinc powder comrade's electronic conduction nature are considered for falling by the increment in spherical zinc powder. However, since there are not so many mixed ratios which spherical zinc powder occupies, 60 or less % of the weight of a case is considered not to receive effect in the discharge engine performance.

[0025] The gel zinc negative electrode of this invention can prevent plugging of a nozzle also in restoration of the gel zinc negative electrode in the gel restoration machine which can be set like an assembler, and the above result shows that it is the outstanding gel zinc negative electrode which can aim at improvement in workability.

[0026] In addition, although the silver oxide cell was explained about the example, also in the cell which uses zinc powder, such as other alkaline manganese dioxide cells and an air cell, for a gel zinc negative electrode, the same effectiveness is acquired by changing a compounding ratio suitably.

[0027]

[Effect of the Invention] In the non-**-ized zinc alkaline cell which has the gel zinc negative electrode which mixed a gelling agent and the alkali electrolytic solution to the negative-electrode active material which makes non-**-ized zinc powder a subject according to this invention as explained in full detail above When this non-**-ized zinc powder is mixed powder of ** length-like zinc powder and spherical zinc powder, plugging of a nozzle can be prevented also in restoration of the gel zinc negative electrode in the gel restoration machine which can be set like an assembler, and improvement in workability can be aimed at.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-254406

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/06	U		
	4/42			
	6/22	B		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-68990

(22) 出願日 平成6年(1994)3月15日

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 石原 直美

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(72) 発明者 大橋 真智

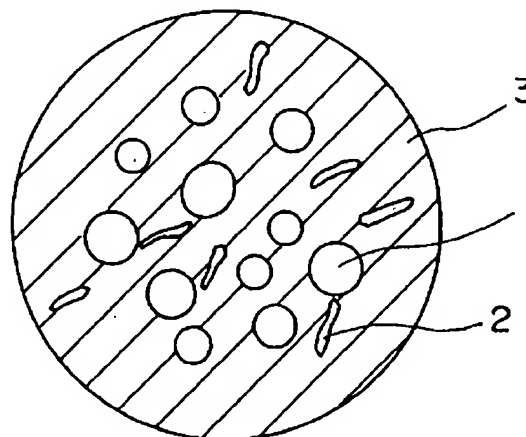
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 無汞化亜鉛アルカリ電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、無汞化亜鉛粉末を主体とする負極活物質に、ゲル化剤とアルカリ電解液とを混合したゲル状亜鉛負極を有する無汞化亜鉛アルカリ電池において、亜鉛重量に対する表面積が大きく、放電利用率が向上という点で優れている細長状の亜鉛粉末と、流動性が良く、亜鉛粉末同志の絡み付きの少ない点で優れている球状の亜鉛粉末との混合亜鉛粉末を用い、両方の優れた点を生かしたゲル状亜鉛負極であり、組み立て工程における、ゲル充填機でのゲル状亜鉛負極の充填においてもノズルの詰まりを防止でき、作業性の向上をはかることを目的としたものである。

【構成】 本発明は、無汞化亜鉛粉末を主体とする負極活物質に、ゲル化剤と無汞化亜鉛粉末を主体とする負極活物質に、ゲル化剤とアルカリ電解液とを混合したゲル状亜鉛負極を有する無汞化亜鉛アルカリ電池において、該無汞化亜鉛粉末が細長状の亜鉛粉末と、球状の亜鉛粉末との混合亜鉛粉末を用いたことを特徴とする無汞化亜鉛アルカリ電池である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無汞化亜鉛粉末を主体とする負極活物質に、ゲル化剤とアルカリ電解液とを混合したゲル状亜鉛負極を有する無汞化亜鉛アルカリ電池において、該無汞化亜鉛粉末が細長状の亜鉛粉末と、球状の亜鉛粉末との混合亜鉛粉末を用いたことを特徴とする無汞化亜鉛アルカリ電池。

【請求項2】 該球状の亜鉛粉末において、粉末粒子の長直径／短直径比が1.0～2.0であることを特徴とする請求項1記載の無汞化亜鉛アルカリ電池。

【請求項3】 該混合亜鉛粉末において、細長状の亜鉛粉末に対して、粉末粒子の長直径／短直径比が1.0～2.0である球状の亜鉛粉末の混合割合が60重量%以下であることを特徴とする請求項1、2記載の無汞化亜鉛アルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ電池におけるゲル状亜鉛負極の充填方法の改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、亜鉛粉末を負極活物質としたゲル状亜鉛負極を用いたアルカリ電池、例えば、アルカリマンガン電池、水銀電池、酸化銀電池、空気電池においては、亜鉛粉末、ゲル化剤およびアルカリ電解液を適宜混合して使用していた。また、一般には、アルカリマンガン電池では、アルカリ電解液／汞化亜鉛粉末の比率が、重量比で50／50であり、水銀電池、酸化銀電池、空気電池では、50／50から30／70の範囲で使用されている。

【0003】また、電池の電気容量を増大させる動きのなかで、アルカリ電解液／汞化亜鉛粉末の比率に変化があらわれてきた。つまり、汞化亜鉛粉末の比率を多くすることで、電気容量を増大させることが可能となった。しかし、組み立て工程において、ゲル状亜鉛負極をゲル充填機で充填する際に、汞化亜鉛粉末の比率の増大により、ゲル状亜鉛負極の流動性が低下するため作業が非常に困難となる。

【0004】そして、公害問題などにより低公害化が求められてきたため、水銀の含有率を減らそうとする試みの中で、汞化亜鉛においても水銀の含有率を低下させてきた。さらに、近年、生活環境への感心の高まりの中で、少量とはいえ有害な水銀が電池中に含有されていることは問題であり、無水銀化した電池の開発が望まれていた。しかし、水銀を全く使わない電池は、放電反応によって、亜鉛粉末の粒子が小さくなると、電気的導通が遮断されるため、放電反応に寄与しない亜鉛粉末の粒子が残り、放電利用率が低下してしまう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】この対策として、亜鉛粉末の形状を細長状にして、電気的導通の接点数を増や

2

す必要があり、細長状の亜鉛粉末を用いたゲル状亜鉛負極が用いられるようになった。また、細長状の亜鉛粉末を用いたゲル状亜鉛負極を図2を用いて説明する。図中の21は細長状の亜鉛粉末、22はポリアクリル酸からなるゲル化剤を含んだ水酸化カリウムからなるアルカリ水溶液の電解液である。この細長状の亜鉛粉末を用いたゲル状亜鉛負極は、亜鉛重量に対する表面積が大きいため、放電利用率という点では良いが、亜鉛粉末同志の絡み付きが強いため摩擦が生じ、ゲル状亜鉛負極として用いた場合、流動性が低下する。このため、組み立て工程において、ゲル充填機を利用してゲル状亜鉛負極を充填した作業が、非常に困難となる。つまり、流動性の低下したゲル状亜鉛負極をゲル充填機を利用して充填した当初の充填量については問題ないが、後に、ゲル充填機のノズル付近内で、ゲル状亜鉛負極が滞留し始め、1回の充填量が減少し、最終的にノズルが詰まってしまうため充填できなくなってしまう。また、上記のゲル状亜鉛負極は重量バラツキ、容量バラツキを生じるため、電池性能が一定しないという問題があった。

20 【0006】このため、充填量を安定させるために亜鉛粉末の摩擦を減少させることが必要となり、亜鉛粉末の粒子を球状にすることで、摩擦を減少させることができた。その結果、流動性が良好となり、1回の充填量を安定させることができたので、重量バラツキ、容量バラツキを生じなくなった。しかしながら、球状の亜鉛粉末を使用すれば、亜鉛重量に対する表面積が小さくなり、放電利用率が低下するという別な問題がでてきた。そのため、従来の細長状の亜鉛粉末が専ら使用され、球状の亜鉛粉末は商品化されなかった。

30 【0007】しかしながら、本発明者らは細長状の亜鉛粉末と球状の亜鉛粉末との混合亜鉛粉末を用いることで、組み立て工程において充填量を一定させ、重量バラツキ、容量バラツキを生じない優れた流動性をもつゲル状亜鉛負極を見いだした。

【0008】本発明は、無汞化亜鉛粉末を主体とする負極活物質に、ゲル化剤とアルカリ電解液とを混合したゲル状亜鉛負極を有する無汞化亜鉛アルカリ電池において、組み立て工程における、ゲル充填機でのゲル状亜鉛負極の充填においてもノズルの詰まりを防止でき、作業性の向上をはかることを目的としたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、無汞化亜鉛粉末を主体とする負極活物質に、ゲル化剤とアルカリ電解液とを混合したゲル状亜鉛負極を有する無汞化亜鉛アルカリ電池において、該無汞化亜鉛粉末が細長状の亜鉛粉末と球状の亜鉛粉末との混合亜鉛粉末であることを特徴とする無汞化亜鉛アルカリ電池を提供するものである。

【0010】

【作用】本発明は、無汞化亜鉛粉末を主体とする負極活物質に、ゲル化剤とアルカリ電解液とを混合したゲル状

亜鉛負極を有する無汞化亜鉛アルカリ電池において、亜鉛重量に対する表面積が大きく、放電利用率の向上という点で優れている細長状の亜鉛粉末と、流動性が良く、亜鉛粉末同志の絡み付きの少ない点で優れている球状の亜鉛粉末との混合亜鉛粉末を用い、両方の優れた点を生かしたゲル状亜鉛負極であり、組み立て工程における、ゲル充填機でのゲル状亜鉛負極の充填においてもノズルの詰まりを防止でき、作業性の向上をはかれるものである。

【0011】本発明者は、さらに、球状の亜鉛粉末について検討した結果、次のことが判った。とくに、球状の亜鉛粉末における粒子の長直径/短直径比が、1.0～2.0の範囲にある場合、流動性、放電利用率という点のいずれも最も効果が高かった。しかし、長直径/短直径比が2.0を超えた場合、充填量が一定しなくなった。これは亜鉛粉末の粒子が細長状に近くなるため、亜鉛粉末同志の絡み付きが強くなり、摩擦が生じるので、流動性が低下したものと考えられる。したがって、球状の亜鉛粉末における粒子の長直径/短直径比が1.0～2.0の範囲にあることが望ましい。

【0012】また、亜鉛粉末の混合割合について検討した結果、細長状の亜鉛粉末に対する球状の亜鉛粉末の比率が、少量であっても優れた流動性を示し、効果が顕著にあらわれた。しかし、比率が60重量%を超えると、流動性という点では優れているが、球状亜鉛の占める割合が多くなるため、放電利用率が低下した。したがって、混合割合については、細長状の亜鉛粉末に対する球状の亜鉛粉末の比率が60重量%以下であることが望ましい。

【0013】

【実施例】本発明のゲル状亜鉛負極を図1を用いて説明する。図中の1は、粒子の長直径/短直径比が1.0～2.0の範囲である球状の亜鉛粉末、2は細長状の亜鉛粉末、3はポリアクリル酸からなるゲル化剤を含む水酸

化カリウムからなるアルカリ水溶液の電解液である。

【0014】以下、本発明の実施例の電池を図3を用いて説明する。

実施例1～10

本発明の実施例として、SR1130タイプ（直径11.6mm、高さ3.5mm）の酸化銀電池を用いた。図中の31は正極端子を兼ねる正極ケースで、32はAgOまたはAg₂Oからなる正極活物質、33はセパレータ、34はビニロンなどの不織布からなる液保持材、35は粉末粒子の長直径/短直径比が1.0～2.0の範囲である球状の亜鉛粉末と細長状の亜鉛粉末との混合亜鉛粉末にポリアクリル酸からなるゲル化剤および水酸化カリウムからなるアルカリ水溶液の電解液を加え、攪拌して得たゲル状亜鉛負極、36は負極端子を兼ねる封口板、37はナイロンよりなる絶縁パッキングである。また、電池封口については、封口板36に絶縁パッキング37を介して正極ケース31の開口部を折曲することで電池を封口した。この構成の電池におけるゲル状亜鉛負極について、球状の亜鉛粉末と細長状の亜鉛粉末との混合比率を表1に示すような比率で混合し、実施例1～10の酸化銀電池をそれぞれ50個作製した。

【0015】比較例

亜鉛粉末が、細長状の亜鉛粉末のみを用いた以外は実施例と同様の酸化銀電池を50個作製した。

【0016】上記のようにして作製した実施例1～10及び比較例の電池について、ゲル状亜鉛負極の充填における重量バラツキ、容量バラツキをみるため、ゲル重量および放電容量を調べた。ゲル重量(mg)の平均値とその標準偏差(σ)、また、15k Ω で連続放電を行い、終止電圧1.0Vとしたときの放電容量(mAh)の平均値とその標準偏差(σ)について、結果を下記の表1に示す。

【0017】

【表1】

5

6

	球状亜鉛／ 細長状亜鉛 (wt%)	ゲル重量 平均値 (mg)	標準偏差 (σ)	放電容量 平均値 (mAh)	標準偏差 (σ)
実施例 1	10	180.5	2.56	72.7	1.03
" 2	20	180.9	2.41	73.1	0.97
" 3	30	181.3	2.40	73.1	0.97
" 4	40	180.7	2.20	73.1	0.89
" 5	50	180.0	2.21	72.4	0.89
" 6	60	181.5	2.05	72.8	0.82
" 7	70	182.6	1.83	72.7	0.73
" 8	80	180.3	1.62	71.2	0.64
" 9	90	181.2	1.60	70.6	0.62
" 10	100	179.3	1.61	69.6	0.62
比較例	0	180.2	3.12	72.7	1.26

【0018】この表1の結果から、本発明のゲル状亜鉛負極は、ゲル充填機を用いてゲル状亜鉛負極を充填した際の充填量についても、重量バラツキ、容量バラツキがほとんどなく一定しており、比較例と比べても優れていることが判る。

【0019】また、実施例1～10および比較例のゲル状亜鉛負極について、ゲル充填機を用いて、充填する際のノズルのつまりを調べた。充填回数は5000回行い、ノズルのつまり回数(X)をカウントした。結果を下記の表2に示す。

【0020】

【表2】

	球状亜鉛／ 細長状亜鉛 (wt%)	ノズルつまり (X/5000)
実施例 1	10	0
" 2	20	0
" 3	30	0
" 4	40	0
" 5	50	0
" 6	60	0
" 7	70	0
" 8	80	0
" 9	90	0
" 10	100	0
比較例	0	12

【0021】この表2の結果から、比較例がノズルのつまりを幾度かおこしたのに比べ、本発明のゲル状亜鉛負極は、連続5000回充填を行っても、ノズルのつまりを全くおこさなかった。このことから、本発明のゲル状亜鉛負極は流動性に優れ、作業性が大幅に向上させたことが判る。

【0022】さらに、実施例1～10および比較例の電池について、放電利用率を調べた。温度20℃～温度60℃のもとで、15k Ω 、30k Ω でそれぞれ連続放電を行い、終止電圧は1.0Vとした。その放電利用率の

平均値を下記の表3に示し、また、そのグラフを図4に示す。

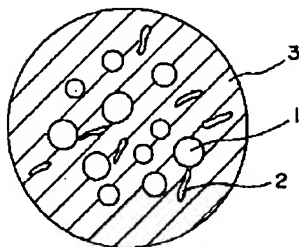
【0023】

【表3】

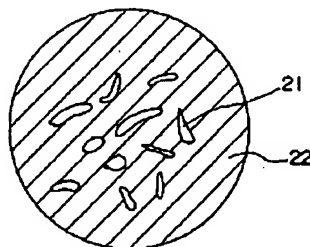
	球状亜鉛/ 細長状亜鉛 (wt%)	放電利用率 (%)	
		平均値	
		15 k Ω	30 k Ω
実施例 1	10	97.2	99.2
" 2	20	97.5	99.2
" 3	30	97.2	99.0
" 4	40	97.6	99.2
" 5	50	97.0	98.9
" 6	60	96.8	99.2
" 7	70	96.0	98.8
" 8	80	95.2	98.4
" 9	90	94.0	98.4
" 10	100	93.6	97.8
比較例	0	97.3	99.0

【0024】表3および図4の結果から、本発明のゲル状亜鉛負極は、球状の亜鉛粉末を用いているが、放電利用率についても比較例とほとんど変わらなかった。しかし、細長状の亜鉛粉末に対する球状の亜鉛粉末の混合割合が、60重量%を超えると、放電利用率の低下を招いた。これは、反応に関わる亜鉛粉末の表面積および亜鉛粉末同志の電子伝導性は、球状の亜鉛粉末の増加によって低下するためと考えられる。しかし、60重量%以下の場合、球状の亜鉛粉末が占める混合比率がそれほど多くないため、放電性能に影響を受けないものと考えられる。

【図1】



【図2】



【0025】以上の結果より、本発明のゲル状亜鉛負極は、組み立て工程におけるゲル充填機でのゲル状亜鉛負極の充填においてもノズルの詰まりを防止でき、作業性の向上をはかれる優れたゲル状亜鉛負極であることが判る。

【0026】なお、実施例について、酸化銀電池について説明したが、他のアルカリマンガン電池、空気電池等の亜鉛粉末をゲル状亜鉛負極に用いる電池においても、適宜配合比を変更することで、同様の効果が得られる。

10 【0027】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、無汞化亜鉛粉末を主体とする負極活物質に、ゲル化剤とアルカリ電解液とを混合したゲル状亜鉛負極を有する無汞化亜鉛アルカリ電池において、該無汞化亜鉛粉末が細長状の亜鉛粉末と球状の亜鉛粉末との混合粉末であることにより、組み立て工程における、ゲル充填機でのゲル状亜鉛負極の充填においてもノズルの詰まりを防止でき、作業性の向上をはかれるものである。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明の細長状の亜鉛粉末と球状の亜鉛粉末との混合亜鉛粉末を用いたゲル状亜鉛負極の拡大図である。

【図2】従来の細長状の亜鉛粉末だけを用いたゲル状亜鉛負極の拡大図である。

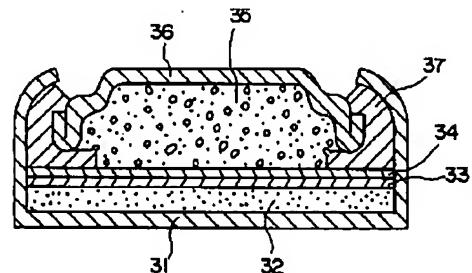
【図3】本発明の実施例の酸化銀電池を示す断面図である。

【図4】本発明の実施例1～10および比較例の放電利用率の平均値を示すグラフである。

【符号の説明】

- 30 1 球状の亜鉛粉末
2 細長状の亜鉛粉末
32 正極活物質
33 セバレータ
35 ゲル状亜鉛負極
36 封口板
37 絶縁パッキング

【図3】



【図4】

